

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298859

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 8/02
H01M 8/10
// B01D 53/22

(21)Application number : 2001-102895

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 02.04.2001

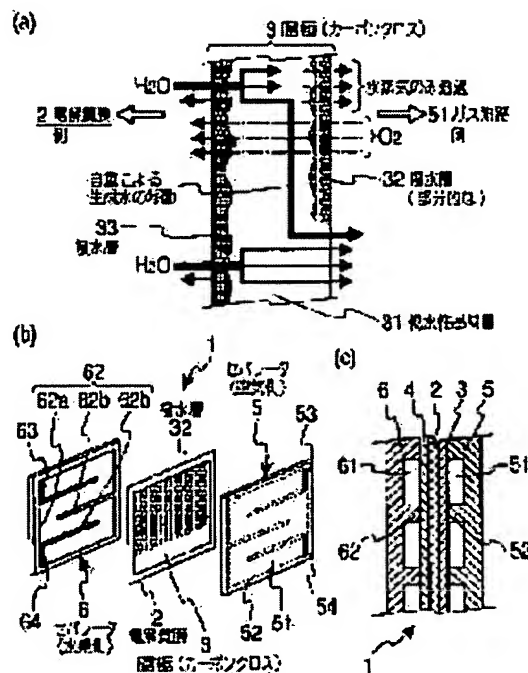
(72)Inventor : NITTA TAKAHIRO
KIKUCHI TETSUO
SO ITSUSHIN
TAKAHASHI TAKESHI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve electric power generation efficiency by improving the structure of a positive electrode of a fuel cell for efficiently draining formed water excessively generated during high-load operation and a long-term operation, while moisturizing an electrolyte film.

SOLUTION: A positive electrode 3 and a negative electrode 4 are arranged with interposing an electrolyte film 2, and oxidization gas is supplied to a gas flow passage 51 of the positive electrode 3 side and fuel gas is supplied to a gas flow passage 61 of the negative electrode 4 side, to generate electric power. The positive electrode 3 includes a hydrophilic base material layer 31 and a water-repellant layer 32 partially formed on the side of the surface of the gas flow passage 51. The water-repellant layer 32 is formed on a surface, excluding the lower part of the base material layer 31 where excessive formation water formed by positive electrode reaction is retained, to accelerate draining of retaining formed water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298859

(P2002-298859A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	M 4 D 0 0 6
	8/02	8/02	H 5 H 0 1 8
	8/10	8/10	E 5 H 0 2 6
// B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-102895 (P2001-102895)

(22) 出願日 平成13年4月2日 (2001. 4. 2)

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 新田 高弘

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会

社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 100067596

弁理士 伊藤 求馬

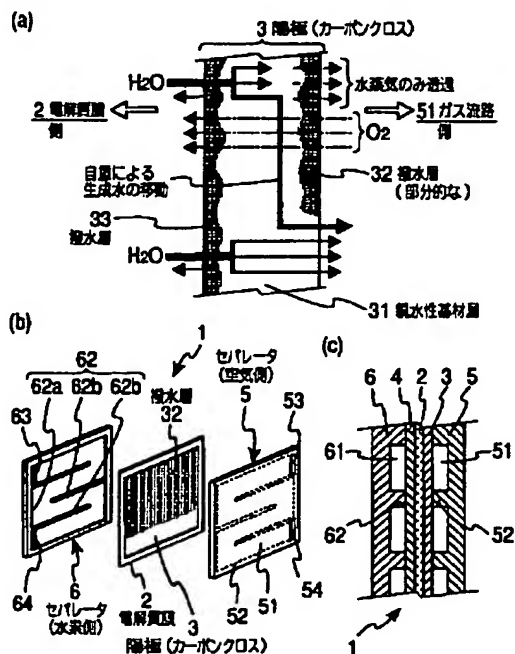
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の陽極構造を改良して、電解質膜の保湿性を保持しつつ、高負荷運転時や長時間運転時に過剰に生じる生成水を効率よく排水し、発電効率を向上する。

【解決手段】 電解質膜2を挟んで陽極3と陰極4を設置し、陽極3側のガス流路51に酸化性ガスを、陰極4側のガス流路61に燃料ガスを供給して、発電を行う。陽極3は、親水性の基材層31と、そのガス流路51側の表面に部分的に形成される撥水層32を有し、撥水層32を、陽極反応で生成した過剰の生成水が滞留する基材層31の下部を除く表面にのみ形成して、滞留する生成水の排出を促す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質膜を挟んで陽極と陰極を設置し、陽極に接して設けたガス流路に酸性ガス、陰極に接して設けたガス流路に燃料ガスを供給して、発電を行う燃料電池であって、上記陽極が、親水性の基材層と、該基材層の上記ガス流路側の表面に部分的に形成される撥水層を有し、上記撥水層を、陽極反応で生成した過剰の生成水が滞留する部分を除く上記基材層表面に形成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 電解質膜を挟んで陽極と陰極を設置し、陽極に接して設けたガス流路に酸性ガスを、陰極に接して設けたガス流路に燃料ガスを供給して、発電を行う燃料電池であって、上記陽極が、親水性の基材層と、該基材層の上記ガス流路側の表面に形成される撥水層を有し、上記基材層の、陽極反応で生成した過剰の生成水が滞留する部分の表面に形成される上記撥水層の厚さを、他の表面に形成される上記撥水層の厚さよりも薄くしたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 3】 上記生成水が滞留する部分が、使用姿勢において自重で下方に移動した水が滞留する部分である請求項 1 または 2 記載の燃料電池。

【請求項 4】 上記生成水が滞留する部分が、上記基材層の下部である請求項 3 記載の燃料電池。

【請求項 5】 上記生成水が滞留する部分が、上記陽極*

陽極： $(1/2) O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 O \cdots (1)$

陰極： $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^- \cdots (2)$

これをまとめると、電池全体では下記式 (3) のようになる。

$H_2 + (1/2) O_2 \rightarrow H_2 O \cdots (3)$

【0003】陽極および陰極は、導電性かつガス透過性の材料、例えば、カーボンプロスからなり、陽極および陰極とその外側に配設されるセパレータとの間にガス流路が形成される。ここで、上記式 (1) に示されるように、陽極では、電極反応により水が生成するので、生成水で電極が覆われてガスの供給が妨げられないように、これを速やかに取り除くことが発電を安定して継続するために重要となる。そこで、従来より電極の排水機能を向上させるために、種々の方法が提案されており、例えば、陽極の構成材中に、撥水効果をもつフッ素樹脂を混合したり（特開平 7-105957 号公報）、親水性炭素繊維からなる縦糸と、撥水性炭素繊維からなる横糸を織り込んで電極を形成したりすることが行われている（特開平 7-105957 号公報等）。

【0004】ただし、電解質膜は湿润状態を保つ必要があるため、生成水が排出されすぎことは好ましくない。このため、特開平 9-245800 号公報には、陽極の基材に親水処理を施し、その表面に撥水層を形成することが開示されている。この構造を、図 4 に示すと、陽極 11 は、基材となるカーボンプロスを親水処理して親水性基材層 12 を形成するとともに、親水性基材層 12 の電解質膜 13 側の表面に撥水性カーボンを塗布して

* に隣接する上記ガス流路のガス流れが停滞する部分である請求項 1 または 2 記載の燃料電池。

【請求項 6】 上記生成水が滞留する部分が、上記ガス流路の屈曲部に対応する部分である請求項 5 記載の燃料電池。

【請求項 7】 上記撥水層を、上記陽極に隣接する上記ガス流路のガス流れのパターンに応じて形成する請求項 1 ないし 6 のいずれか記載の燃料電池。

【請求項 8】 上記陽極が、上記基材層の上記電解質膜側の表面に形成される撥水層を有する請求項 1 ないし 5 のいずれか記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質膜を用いた燃料電池の陽極構造に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、一般に、電解質膜を挟んで陽極と陰極を配置した単位セルを多数積層してなり、各単位セルにおいて、陽極に接して設けたガス流路に酸素を含む酸化性ガスを、陰極に接して設けたガス流路に水素を含む燃料ガスを供給して、発電を行うものである。陽極および陰極における反応は、それぞれ下記式

(1)、(2) のようになり、

なる撥水層 15 と、親水性基材層 12 のガス流路 14 側の表面に撥水性カーボンを塗布してなる撥水層 16 とを有している。

【0005】ガス流路 14 から供給される O_2 は、陽極 11 を透過して電解質膜 13 へ達し、陰極側から電解質膜 13 内を拡散してきた水素イオンと上記 (1) のように反応して水を生成する。生成する $H_2 O$ の一部は、撥水層 15 によって電解質膜 13 側へ戻されて、電界質膜 13 の湿润を保つ。残る $H_2 O$ の一部は親水性基材層 12 に吸入され、水蒸気のみ撥水層 16 を透過してガス流路 14 を流れるガス中へ放散される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】図 4 の従来構成は、反応の初期状態あるいは一定条件の下で生成水のバランスが取れている時には、効果大きい。しかしながら、高負荷運転時に多量に生成水が生じる場合や、長時間運転時に、親水性基材層 12 が生成水で一杯になってしまい、その結果、発電効率が悪化してしまうことが判明した。また、ガス過剰率（燃料電池を稼働させて所定の電力を得るために理論的に必要なガス量に対する実際に供給するガス量の割合）を下げることによって、発電に費やすエネルギーを減少させ、発電効率を高める方法

があるが、ガス過剰率が下がると、ガス流量そのものが減少するため、ガス流速が低下する。このため、発電によって生成された水が、ガス流路 14 を流れるガスによって持ち去られにくくなり、排水性が低下してしまうという問題があった。

【0007】本発明は上記実情に鑑みなされたもので、その目的は、燃料電池における陽極の構造を改良して、電解質膜の保湿性を保持しつつ、高負荷運転時や長時間運転時に過剰に生じる生成水を効率よく排水し、親水層に生成水が滞留するのを防止して、発電効率を向上することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明請求項 1 の燃料電池は、電解質膜を挟んで陽極と陰極を設置し、陽極に接して設けたガス流路に酸化性ガスを、陰極に接して設けたガス流路に燃料ガスを供給して、発電を行うものである。上記陽極は、親水性の基材層と、該基材層の上記ガス流路側の表面に部分的に形成される撥水層を有しており、上記撥水層は、陽極反応で生成した過剰の生成水が滞留する部分を除く上記基材層表面に形成されている。

【0009】上記構成によれば、陽極反応で生成した過剰の生成水が、上記基材層の表面にスムーズに移動し、上記ガス流路を流れるガス中に蒸散して、ガスとともに排出されるので、上記基材層中に生成水が滞留することがなく、排水性が大幅に向上する。他の部分では上記撥水層により必要以上に生成水が排水されることがなく、電解質膜および陽極を適度に保湿することができる。よって、生成水を効率よく排水し、発電効率を向上することができる。

【0010】請求項 2 のように、上記陽極を、親水性の基材層と、該基材層の上記ガス流路側の表面に形成される撥水層とで構成し、上記基材層の、陽極反応で生成した過剰の生成水が滞留する部分の表面に形成される上記撥水層の厚さを、他の表面に形成される上記撥水層の厚さよりも薄くすることもできる。

【0011】上記撥水層を部分的に形成する請求項 1 の構成の他、上記撥水層を上記ガス流路側の表面に形成して、その厚さを部分的に変更するようにしてもよい。この場合、生成水が滞留する部分に形成される上記撥水層を十分薄くすることによって、同様の効果が得られる。

【0012】請求項 3 のように、上記生成水が滞留する部分は、例えば、使用姿勢において自重で下方に移動した水が滞留する部分、具体的には、請求項 4 のように、上記基材層の下部であり、この部分を除いて上記撥水層を形成し、または厚さを薄くすることで、上記効果が得られる。

【0013】あるいは、請求項 5 のように、上記生成水が滞留する部分は、上記陽極に隣接する上記ガス流路のガス流れが停滞する部分、具体的には、請求項 6 のよう

に、上記ガス流路の屈曲部に対応する部分であり、この部分を除いて上記撥水層を形成し、または厚さを薄くすることもできる。

【0014】請求項 7 のように、上記撥水層を、上記陽極に隣接する上記ガス流路のガス流れのパターンに応じて形成すると、より排水性を良好にすることができ、好ましい。

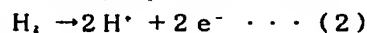
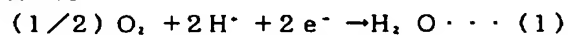
【0015】請求項 8 のように、上記陽極を、上記基材層の上記電解質膜側の表面に撥水層を有する構成とすることもできる。このようにすると、陽極反応の生成水の一部が上記撥水層の表面ではじかれて上記電解質膜側へ戻ることにより、湿潤を保持する効果がある。

【0016】

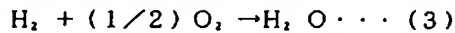
【発明の実施の形態】以下、図面により本発明の第 1 の実施の形態を説明する。図 1 (b)、(c) は燃料電池の主要部を構成する単位セル 1 の概略図で、単位セル 1 は、電解質膜 2 と、電解質膜 2 の一方の面側に設けられた陽極 3 と、電解質膜 2 の他方の面側に設けられた陰極 4 とを有し、陽極 3 および陰極 4 の外側にはセパレータ 5、6 がそれぞれ配置されている。セパレータ 5、6 は、陽極 3 または陰極 4 との間にガス流路 51、61 を形成するとともに、隣り合うセル間を分離するもので、燃料電池はこの単位セル 1 を多数積層したスタック構造を有している。

【0017】電解質膜 2 には、例えば、フッ素樹脂系のプロトン導電性固体高分子電解質膜が用いられる。この種の固体高分子電解質膜は、水和プロトンが電荷担体となって陰極 4 側から陽極 3 側へ移動するため、通常、含水状態で使用され、不足する水を必要に応じて補給する。また、固体高分子電解質膜を用いた燃料電池は、比較的作動温度が低く、通常、触媒を用いて電極反応を促進している。触媒としては、例えば、白金または白金合金等が用いられ、該触媒金属を含むカーボン粉をベースト化して電解質膜 2 の表面に塗布することにより担持される。あるいは、触媒金属を含むカーボン粉を陽極 3 または陰極 4 の電解質膜 2 側の表面に塗布するか、構成材料中に添加することもできる。

【0018】陽極 3 および陰極 4 は、導電性とガス透過性を兼ね備えた材料、例えば、炭素繊維を平織にしたカーボンクロスからなる。その他、炭素繊維を用いたカーボンペーパー等を、電極材料に用いることもできる。これら陽極 3 および陰極 4 は、電解質膜 2 のほぼ全面に形成され、陽極 3 には、ガス流路 51 から酸素を含む酸化性ガスが、陰極 4 には、ガス流路 61 から水素を含む燃料ガスがそれぞれ供給される。この時、陽極 3 では、下記式 (1) に示す電極反応により水が生成し、陰極 4 では、下記式 (2) に示す電極反応により水素イオンが生成する。



電池全体の反応は、式(3)のようになる。



【0019】セパレータ5、6は、ガス不透過性の材料、例えば、圧縮カーボン等からなる。セパレータ5、6の、陽極3または陰極4側の表面には、ガス流路51、61形状に応じてリブ52、62が突出形成してあり、例えば、図1(b)のように、セパレータ6の外周縁に沿う矩形のリブ62aと、その左右側縁から交互に水平方向に延びるリブ62bによって、蛇行する一続きのガス流路61が形成される。ガス流路61の一端側は、セパレータ6の上側部に設けたガス導入口63に接続され、他端側は、セパレータ6の下側部に設けたガス導出口64に接続される。ガス流路51も、ガス流路61と同様の形状に形成され、その一端側は、セパレータ5の上側部に設けたガス導入口53に、他端側は、セパレータ5の下側部に設けたガス導出口54に接続されている。

【0020】ここで、図1(a)に陽極3の詳細構造を示す。陽極3は、カーボンを親水処理してなる親水性の基材層31と、そのガス流路51側の表面に部分的に形成される撥水層32と、電解質膜2側の表面の全面に形成される撥水層33からなる。カーボンの親水処理は、具体的には、 SiO_2 等の親水性物質を含む溶液に、カーボンを浸漬することによって行うことができる。基材層31中の親水性物質の含有量は、溶液中の親水性物質の濃度によって調節することができるが、 SiO_2 は絶縁性物質であり含有量が多いと導電性が低下するので、必要な導電性と親水性が得られるように適宜設定すればよい。このように、基材層31に親水性を付与することにより、陽極反応で生成する水をガス流路51側の表面へ速やかに移動させることができる。

【0021】撥水層32と、撥水層33は、基材層31の表面に撥水処理を施すことによって形成される。撥水処理は、撥水性のフッ素系樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を表面に付着させた撥水性カーボンを用い、これをエタノール等に分散させた溶液を、基材層31の表面の所定部位に塗布することによって行う。この溶液を塗布した後、焼成することによってエタノール等を除去し、撥水性カーボンからなる撥水層32、33を形成することができる。なお、撥水性カーボンは、例えば、PTFE等のフッ素系樹脂とカーボン粉を分散剤とともに水に添加、混合し、濾過することによって作製される。

【0022】ここで、本実施の形態では、図1(b)に示すように、ガス流路51側の撥水層32を、上記式(1)の陽極反応で過剰の生成水が生じた時に、生成水が滞留しやすい基材層31の下部を除く表面に形成する。図示するように、単位セル1の電解質膜2を立てた状態で使用する場合、生成水は、親水性の基材層31を

伝って自重で下方へ移動するので、この部分に撥水層32を形成しないことで、排水をスムーズに行うことができる。具体的には、ガス流路51の最下流部、すなわち、ガス導出口54に連続する直線状の流路に対応する基材層31の表面には撥水層32を形成せず、これより上方の表面にのみ撥水層32を形成している。

【0023】上記構成の燃料電池の作動を以下に説明する。図1(b)において、ガス導入口53に酸素を含む酸化性ガス(通常、空気)を、ガス導入口63に水素を含む燃料ガスを供給すると、これらガスはガス流路51、61に沿って流れる間に、上記式(1)、(2)のように反応し、ガス導出口54、64から排出される。この時、陽極3では、図1(a)のように、酸素(O_2)がガス流路51側から陽極3内を電解質膜2側へ移動し、電解質膜2を拡散してきた水素イオンと反応して水(H_2O)を生成する。生成する H_2O の一部は、基材層31の電解質膜2側に形成された撥水層33によって電解質膜2側へ戻されて、電解質膜2の湿潤を保つ。残る H_2O は、撥水層33を通過して親水性の基材層12に吸入され、水蒸気のみ撥水層32を透過してガス流路51中へ蒸散する。

【0024】ここで、高負荷運転時のように多量に H_2O が生成される時には、基材層31中の H_2O が自重で下方へ移動して、基材層31の下部に滞留する。滞留する水が過剰になると、ガス流路51から供給される酸化性ガスが通過しにくくなるなど、電極反応が阻害されるおそれがあるが、上記構成では、基材層31の下部に撥水層32を形成していないので、基材層31表面に達した H_2O が蒸発しやすくなる。蒸発した H_2O は、ガス流路51のガス流れによって持ち去られる。このようにして、良好な排水性を実現でき、結果として発電効率を向上させることができる。

【0025】上記第1の実施の形態では、撥水層32の形成部位を、自重で下方へ移動した生成水が滞留する基材層31の下部を除く部分としたが、必ずしもこれに限るものではない。単位セル1の構成、例えば、ガス流路51の形状によっては、ガス流れが停滞して対応する陽極3表面の排水性が低下するので、このようにして生成水が滞留しやすい部分に撥水層32を形成しないことで、同様の効果が得られる。これを以下に説明する。

【0026】図2(a)は、ガス流路51のガス流れのパターンの一例を示すもので、このように、流路の途中に屈曲部55(図では2ヶ所)を有する場合、屈曲部55では、流れが停滞するために、対応する陽極3表面の排水性が低下し、基材層31に生成水が滞留しやすくなる。そこで、この部分についても撥水層32を形成しないことで、基材層31に生成水が滞留するのを防止することができる。図2(b)の第2の実施の形態では、自重での生成水の移動で、より水が滞留しやすい下流側の屈曲部55に対応する基材層31の表面と、上記第1の

実施の形態と同様の基材層31の下部を除く部分に、撥水層32を形成している。

【0027】また、図2(c)の第3の実施の形態のように、2ヵ所の屈曲部55の両方に対応する基材層31の表面を除いて、撥水層32を形成する構成とすることもできる。この場合は、屈曲部55に対応する部分を除く、基材層31の下部(ガス流路51の最下流部に対応する部分)にも撥水層32を形成している。あるいは、図2(d)の第4の実施の形態のように、ガス流路51全長に渡って、流路下半部に対応する部分に撥水層32を形成しないようにしてもよく、この部分と屈曲部55に対応する基材層31の表面にのみ撥水層32を形成している。

【0028】上記各実施の形態では、撥水層32を部分的に形成し、生成水が滞留する部分に、撥水層32を形成しないようにしたが、図3のように、基材層31のガス流路51側の全面に撥水層32、34を形成して、その厚さを変更することもできる。図3(a)はガス流れのパターンの一例で(図2(a)と同じ)、これに対し、図3(b)の第5の実施の形態では、上記図2(b)の第2の実施の形態と同様、下流側の屈曲部55に対応する基材層31の表面と基材層31の下部を除く部分に撥水層32を形成するとともに、それ以外の部分に撥水層32より薄い撥水層34を形成する。あるいは、図3(c)の第6の実施の形態のように、上記図2(c)の第3の実施の形態と同様、2ヵ所の屈曲部55の両方に対応する基材層31の表面を除いて撥水層32を形成するとともに、それ以外の部分に撥水層32より薄い撥水層34を形成することもできる。撥水層34の厚さは、基材層31内の生成水の排水性を損なわないように、撥水層32より十分薄くするのがよい。 *

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態を示し、(a)は陽極の詳細構造を示す拡大断面図、(b)は単位セルの分解斜視図、(b)は単位セルの部分断面図である。

【図2】(a)はガス流れのパターンの一例を示す図、(b)は本発明の第2の実施の形態における撥水層の形成パターンを示す図、(c)は本発明の第3の実施の形態における撥水層の形成パターンを示す図、(d)は本発明の第4の実施の形態における撥水層の形成パターンを示す図である。

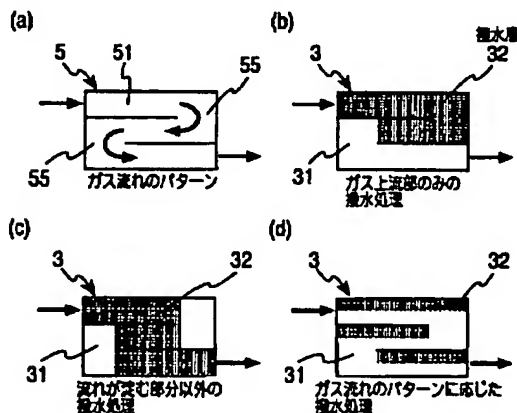
【図3】(a)はガス流れのパターンの一例を示す図、(b)は本発明の第5の実施の形態における撥水層の形成パターンを示す図、(c)は本発明の第6の実施の形態における撥水層の形成パターンを示す図、(d)は本発明の第4の実施の形態

【図4】従来の燃料電池の陽極の詳細構造を示す拡大断面図である。

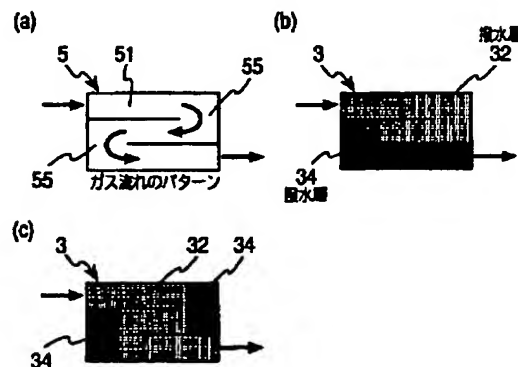
【符号の説明】

- 1 単位セル
- 2 電解質膜
- 3 陽極
- 31 基材層
- 32、33、34 撥水層
- 4 陰極
- 5、6 セパレータ
- 51、61 ガス流路
- 52 屈曲部
- 52、62 リブ
- 53、63 ガス導入口
- 54、64 ガス導出口

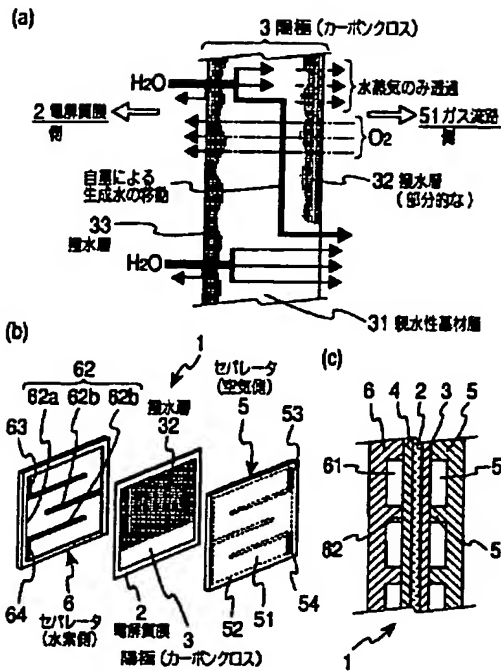
【図2】



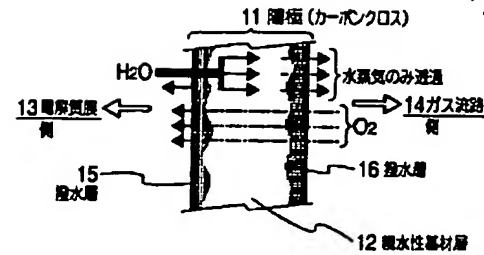
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 菊地 哲郎
 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
 社日本自動車部品総合研究所内
 (72)発明者 曾 一新
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
 車株式会社内
 (72)発明者 高橋 剛
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
 車株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA06 MB10 MC28
 PB66 PC80
 SH018 AA06 AS03 BB05 BB08 CC06
 DD06 EE00 EE05 EE12 EE19
 HH02
 SH026 AA06 BB03 BB04 CC01 CX03
 CX05 EE00 EE05 EE12 EE19
 HH02